

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公表

⑩ 公表特許公報(A)

平5-507761

⑩ 公表 平成5年(1993)11月4日

⑩ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号	審査請求	未請求	審査請求	未請求	部門(区分)	3(3)
C 08 G	63/91 63/80	NLL NML	7211-4J 7211-4J					

(全4頁)

⑩ 発明の名称 高分子量ポリエステル樹脂の製造法

⑩ 特 願 平4-506529

⑩ 出 願 平4(1992)3月26日

⑩ 翻訳文提出日 平4(1992)11月27日

⑩ 国際出願 PCT/EP92/00670

⑩ 国際公開番号 WO92/17522

⑩ 国際公開日 平4(1992)10月15日

優先権主張 ⑩ 1991年3月29日 ⑩ イタリア(1T) ⑩ M91A000884

⑩ 発 明 者 ギソルファイ、ガイド イタリア因イ-15057トルトナ(アレツサンドリア)、ピア・ベ  
デノービ1番

⑩ 出 願 人 エンメ・エ・ジ・リチエルケ・ イタリア因イ-86677ボツツイーリ(イセルニア)、ゾーナ・イン  
ソシエタ・ベル・アサオニ ドウストリアーレ、ロカリタ・トリベルノ (番地の表示なし)

⑩ 代 理 人 齊 藤 士 青 山 祥 外1名

⑩ 指 定 国 A,T(広域特許),A,U,B,E(広域特許),B,R,C,A,C,H(広域特許),D,E(広域特許),D,K(広域特許),E,S  
(広域特許),F,I,F,R(広域特許),G,B(広域特許),G,R(広域特許),H,U,I,T(広域特許),J,P,K,R,L  
U(広域特許),M,C(広域特許),N,L(広域特許),N,O,R,U,S,E(広域特許),U,S

請求の範囲

1. 樹脂を溶融状態で改質用添加剤と混合し、この樹脂をペレット化し、結晶化し、次いでこの結晶樹脂を改質処理する、低分子量樹脂から高分子量ポリエステル樹脂を連続的に製造する方法において、改質用添加剤が芳香族テトラカルボン酸無水物と異なる、樹脂の末端基と付加反応し得る2個の基を有する化合物であることを特徴とする高分子量ポリエステル樹脂の製造法。
2. 添加剤の樹脂、樹脂およびヒドロフランテトラカルボン酸の二無水物からなる群から選ばれる無水物1記号の製造法。
3. 添加剤とポリエステル樹脂の混合を200℃〜350℃の温度で120秒以下の停留時間で二地スクリュー押出機内で行う請求項1または2記載の製造法。
4. 添加剤を、ポリエステル樹脂に、0.1〜1重量%用いる請求項1または2記載の製造法。
5. 結晶化および改質温度が100〜230℃である請求項1または2記載の製造法。
6. ポリエステル樹脂がイソフタル酸から誘導されるユニット1〜25重量%を含むポリエチレンテレフタレートである請求項1または2記載の製造法。
7. コポリエステルがイソフタル酸から誘導されるユニット10〜20%を含む、かつ改質温度が100〜180℃である第6項記載の製造法。
8. 両端1〜7項の製造法により得られたポリエステル樹脂。

明 細 書

高分子量ポリエステル樹脂の製造法

本発明は従来用改質法を採用して、低分子量樹脂から高分子量のポリエステル樹脂を製造する方法に関する。

特に本発明はポリエステル樹脂を溶融状態でこのポリエステル樹脂の末端基と付加反応を行うことのできる新規な改質用添加剤と混合し、次いで結晶化し、さらにこの結晶を結晶化処理および固相での改質反応に付す方法に関する。本発明人の調査結果中のヨーロッパ特許出願(E.P. No. 89119049, 8)においては、固相での改質方法が開示されており、そこではポリエステル樹脂を芳香族テトラカルボン酸の二無水物の存在下で改質している。

本発明の固相改質方法は樹脂を新規な改質用添加剤と混合し、この樹脂を結晶化し、得られた樹脂を結晶化し、次いで100℃〜230℃の温度範囲で改質処理する工程を含む。

この方法は好ましくは加熱ガス流、例えば空気、窒素または炭酸ガスに方向性を与えて供給する。連続的な結晶化処理および反応を用いて連続的に製造するのが好ましい。

公知の固相改質反応は主として二次エステル交換反応とエステル化反応からなり、その副生成物はエチレングリコールと水である。

本発明の固相改質法においては、使用される特定の添加剤の付加反応によってポリマーの末端基が形成され、改質工程に影響を及ぼす副生成物の形成が認められない。

従ってこの方法は従来用いられていた方法より低い温度で実施できるあるいは同じ改質温度を採用してより高い樹脂結晶度を有する樹脂を製造できる。例えば15〜8時間が必要とする公知の改質方法の代わりにわずか2〜4時間の停留時間でよい。この高い停留時間はプラントの生産性を向上させる。

よきである。

より低い改質点度の使用の可能性は、低い温度、例えば220℃以下を有するインフタル酸から調製されるユニット10-20Mを含むポリエチレンテレフタレート(COPEET)のごとき、反応温度にCOPEETが粘着するため公知の固相装置適合方法を用いては固相法で改質し得なかったポリエチレンテレフタレートを改質する。

COPEETの場合は改質方法は約100℃-180℃で行なわれる。

本発明方法で採用される装置形態は、芳香族テトラカルボン酸二無水物とは異なった化合物であり、ポリエチレンテレフタレートが粘着するCOO基と付加反応に与るものと2つの基を含む。

付加反応とはポリエチレンテレフタレートの芳香族とポリマー種を固相状態に結晶する改質用系物期間の付加反応を意味している。

改質方法とは、ポリエチレンテレフタレートの固有結晶の増加をもたらす方法または条件を意味する。

改質条件下で付加反応を終了後としては無水物の基、インシアンネート、イミド基などがある。

ポリエチレンテレフタレートの系物と付加反応する物質の能力を測定するための判定基準は、270℃でモノマーで測定したビスコース・メジャースケールを用いないポリエチレンテレフタレートに少なくとも20%増加することである。

代表的な改質用系物には、脂肪族および芳香族テトラカルボン酸二無水物およびテトラヒドロフタリル酸二無水物である。芳香族または脂肪族ジイソシアネートまたはポリイソシアネートも適当である。

好ましい二無水物は、1,2,3,4-テトラサブタンテトラカルボン酸二無水物; 3,4-ジカルボキレート; 2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレン-2,3,6-テトラカルボン酸二無水物; ビンクロ(2,2,2)オクタート-7-エネ-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物; テトラヒドロフタレン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物から選ばれる。

この場合抽出には、溶解低分子量ポリエチレンテレフタレートを直接供給する。

抽出機は好ましくは、真空置オイルセルポンプと連続し、反応性低分子物の脱気、アトアルデヒド含量の監視、脱気を再燃ため2tert以上の真空を維持する。しかしながら真空を使用することなく蒸発してもよい。

ポリエチレンテレフタレートに関する改質用系物剤の好ましい濃度は0.05-1重量%である。より高い濃度を採用してもよい。

溶剤中の系物剤の溶解度の高速化を避けるために結晶化PEET粉末で系物剤を稀釈する(PEET粉末5部に系物剤1部)のが好ましい。この方法は溶剤中で系物剤を均一に分散させ、最終生成物の固有結晶の質量を上向き、ゲル形成を防止するものである。

系物剤はまた、結晶化PEETのブレンド(PEETチップ10部に対し系物剤1部)により希釈してもよい。

この場合はポリエチレンテレフタレートまたはポリカポラタリル約0.1重量%および系物剤と混合して融点低減を促しファンクション中、約150℃の温度で重合を行なってもよい。

以下、実施例をあげて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1

110ppmのアトアルデヒドを含むランダムCOPEET(15重量%イソフタル酸、融点212℃、IV=0.75dl/g)溶剤は30kg/hで、PEET溶融重合プラントのフィニッシュからペント付添回線から含いる9mm二軸スクリーン抽出機に連続的に供給した。

結晶化COPEET粉末(1V/0.75dl/g; 15重量%イソフタル酸)中に20重量%の1,2,3,4-テトラサブタンテトラカルボン酸二無水物を混合して220℃の速度で重量計秤装置を用いて抽出機に供給した。この試料は以下の通りである。

COPEET溶融テレフタレンテトラカルボン酸二無水物: 0.15重量%  
スクリーン速度: 415RPM

特に好ましくは1,2,3,4-テトラサブタンテトラカルボン酸二無水物である。

前述のごとき結晶化と改質工程は100-230℃の範囲で行なう。

これらの工程を実施するに過ぎない装置は、USP4,054,412および4,161,578に記載されており、これらの明細書の記載をここに引用する。

これらの工程に用いられる不活性ガスはモノ-「特許出願第85830340、5の記載に従ってリサイクルしてもよく、この工程をここに引用する。

用途「ポリエチレンテレフタレート(C-16)のグリコール、例えばテレフタリコール、1,4-ブチレンジカルボン酸など、テレフタリ酸またはそれらの誘導体、例えばジメチルテレフタレートなどとの重合体生成物; およびテレフタリ酸から誘導されるユニットの飽和インフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オルソフタル酸およびtert-ブタール-1,3-ベンゼンジカルボン酸から誘導されるユニットを金銀ユニットに押し出し、2-5重量%を含む重合体生成物を含む樹脂を意味している。この方法は特に射出成形、押出ブロー成形、押出成形、例えばフィルム、シート、発泡成形体を得るためのアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンテレフタレートに有用である。

ポリエチレンテレフタレート改質用系物剤との重合は好ましくは反応抽出、例えばペント付または無ペント付共重合体は、遠道からみてもしくは非共重合体二軸スクリーン抽出機を用いて、200℃-250℃の温度で実施する。この温度は、ポリエチレンの融点と系物剤の均一な混合を達成するに十分な時間内に維持する。

ペント付または無ペント付抽出機が混合二軸スクリーン抽出機が好ましい。この場合の抽出機の使用は重合物中で系物剤の均一な分配を達成し、系物剤の溶解度の高速化とその高い反応性にもっと問題を解消する。

この種の抽出機の有効な混合セクションは、非常に短い、一般には1.2秒以下、好ましくは1.5-3秒の停留時間内で動作可能にする。

この方法は連続的に行なってもよく、従って樹脂がポリエチレンの重合プラントと重合工程の間で中断なしで付添えてよい。

長さ-直径比(L/D): 2.4

平均停留時間: 18-25秒

バレル温度: 235℃

生成物融点: 290℃

真空度: 1-5 torr

挤出ダイとしてダブル・ホール付ダイを用いた(直径7mm)。

標準ペリメーターを用いて、直径3mm、長さ5mm、固有粘度(1V/0.85±0.01dl/g)のシリンドリカルCOPEETチップを得た。

このCOPEETチップは、アトアルデヒド含量8-9ppmであった。生成物のIVは2度測定できなかった。

生成物の融点は212℃であった。

次いでCOPEETチップを、モノ-「特許出願第85830340、5に記載のごとき不活性ガスの循環装置を用いて固相結晶化/重合付添プラントに連続的に供給した。

結晶化温度は150℃で、結晶化機内の停留時間は40分であった。固相反応機内の温度は150℃で停留時間は10分間であった。改質生成物のIVは0.965dl/gであった。生成物はゲルを有する。アトアルデヒド含量は0.60ppmであった。

比較例では、二無水物結晶化COPEET(原料IV=0.75dl/g)を用い、上記と同じ結晶化および改質条件を採用したが改質は観察できなかった。

#### 実施例2

実施例1と同じCOPEETを、COPEET系物剤に代えてIV=0.75dl/gの結晶化した原料を用いた。

結晶化COPEET原料を乾燥し、二軸スクリーン抽出機に供給した。

抽出後、生成物のIVは0.86±0.02dl/gであった。

実施例1と同一の条件を採用したが平均停留時間は2.5秒とした。

結晶化機内の固相結晶化条件は130-140℃であり、反応機内の温度は1

40℃であった。反応機内の停留時間は19時間であった。改質後のチップの固  
有粘度は0.94±0.015dl/gであった。アトアルデヒド含量は0.6  
7ppmであった。

#### 実施例3

100ppmアトアルデヒド含有P.E.T高融物(IV=0.75dl/g)をP.E.T  
原料加熱プラントのフィニッシャーからベンチング機を有さない遠隔転送かみ  
合せ二軸スクルー押出機に連続的に30kg/hで供給した。

珪素化P.E.T粉末(18=0.75dl/g)中にシクロブタンテトラカルボン酸  
二無水物20重量%を含む成造物を重量計量供給装置を用い押出機中に220g  
/hで供給した。試験条件は以下の通りである。

P.E.T高融物中のシクロブタンテトラカルボン酸二無水物: 0.15重量%

スクルー速度: 415RPM

長さ-直径比(L/D): 24

バレル温度: 235℃

生成物粘度: 288℃

平均停留時間: 18~25秒

押出ダイとしてダブル・ホール付ダイを用いた。

筒内ペライザーを用い、固有粘度(IV)0.835±0.02dl/gのシリ  
ンゲータのP.E.Tチップを得た。

このチップを、ローロッパ特許出願第P.86830340.5に記載のごとき  
固相珪素化装置に連続的に供給した。

珪素化後の粘度は130~140℃で、停留時間は40分であった。

改質機内の温度は130~140℃で停留時間は19時間であった。

改質生成物のIVは0.94±0.015dl/gであった。

生成物はゲルを有さず、アトアルデヒド含量は0.85ppmであった。

#### 分析方法

粘度は、フェノールとチトラクロエタンとの混合液(重量比60/40)10

#### 要 旨

原料の反応によりポリエステル樹脂の固体状改質を行なう方法であって、この  
樹脂を芳香族テトラカルボン酸二無水物とは異なる、ポリエステルの末置基と付  
加反応し得る二つの基を含み、例えば脂肪族および脂環族テトラカルボン酸の二  
無水物からなる群から選ばれる化合物である改質剤添加剤の存在下に改質する方  
法。

0.6にポリエステルベレット0.5gを溶解し、ASTM D4603-85に  
従って23℃で測定した。

アトアルデヒド含量は、ASTM D4526-85に準じ、パーキン・エ  
ルマー・8700ガスクロマトグラフ(パーキン・エルマー・HS101型)を用  
いて、測定した。抽出条件は150℃で90分であった。

#### 国際調査報告

PCT/JP 92/00870

1. CLASSIFICATION BY KEYWORD		2. RELEVANCE	
Int. Cl. 5. C08G43/25			
3. RELEVANCE			
4. RELEVANCE		5. RELEVANCE	
6. RELEVANCE		7. RELEVANCE	
8. RELEVANCE			
9. RELEVANCE			
10. RELEVANCE			
11. RELEVANCE			
12. RELEVANCE			
13. RELEVANCE			
14. RELEVANCE			
15. RELEVANCE			
16. RELEVANCE			
17. RELEVANCE			
18. RELEVANCE			
19. RELEVANCE			
20. RELEVANCE			
21. RELEVANCE			
22. RELEVANCE			
23. RELEVANCE			
24. RELEVANCE			
25. RELEVANCE			
26. RELEVANCE			
27. RELEVANCE			
28. RELEVANCE			
29. RELEVANCE			
30. RELEVANCE			
31. RELEVANCE			
32. RELEVANCE			
33. RELEVANCE			
34. RELEVANCE			
35. RELEVANCE			
36. RELEVANCE			
37. RELEVANCE			
38. RELEVANCE			
39. RELEVANCE			
40. RELEVANCE			
41. RELEVANCE			
42. RELEVANCE			
43. RELEVANCE			
44. RELEVANCE			
45. RELEVANCE			
46. RELEVANCE			
47. RELEVANCE			
48. RELEVANCE			
49. RELEVANCE			
50. RELEVANCE			
51. RELEVANCE			
52. RELEVANCE			
53. RELEVANCE			
54. RELEVANCE			
55. RELEVANCE			
56. RELEVANCE			
57. RELEVANCE			
58. RELEVANCE			
59. RELEVANCE			
60. RELEVANCE			
61. RELEVANCE			
62. RELEVANCE			
63. RELEVANCE			
64. RELEVANCE			
65. RELEVANCE			
66. RELEVANCE			
67. RELEVANCE			
68. RELEVANCE			
69. RELEVANCE			
70. RELEVANCE			
71. RELEVANCE			
72. RELEVANCE			
73. RELEVANCE			
74. RELEVANCE			
75. RELEVANCE			
76. RELEVANCE			
77. RELEVANCE			
78. RELEVANCE			
79. RELEVANCE			
80. RELEVANCE			
81. RELEVANCE			
82. RELEVANCE			
83. RELEVANCE			
84. RELEVANCE			
85. RELEVANCE			
86. RELEVANCE			
87. RELEVANCE			
88. RELEVANCE			
89. RELEVANCE			
90. RELEVANCE			
91. RELEVANCE			
92. RELEVANCE			
93. RELEVANCE			
94. RELEVANCE			
95. RELEVANCE			
96. RELEVANCE			
97. RELEVANCE			
98. RELEVANCE			
99. RELEVANCE			
100. RELEVANCE			

DO NOT WRITE IN THESE SPACES		CLASSIFICATION AUTHORITY AND	
EXEMPTION CODES AND BASIS FOR EXEMPTION		CLASSIFICATION AUTHORITY AND	
Category	Exemption Code	Exemption Code	Exemption Code
P.A.	<p>EX-100 252 (NACIAS U.S.) 17 April 1981</p> <p>(17-100-101)</p> <p>see class 1, 4-B</p> <p>see 100-101, 2</p> <p>listed in the application</p>		1, 3-B

The views held are those solely expressing individuality in the widest (possible) sense of the phrase "individualized interests" report. The authors are not retained in the European Patent Office (EPO) for the  
The European Patent Office is in no way liable for these particular views are merely given for the purpose of information. 10/08/92

Project description and % interest required	Publishing date	Price (pounds sterling)	Publishing date
LD-A-55132	03-05-68	HC-A- 713825	10-12-68
		GC-A- 3768425	10-08-71
		GC-A- 3278751	11-07-71
		HC-A- 4807793	12-11-68
		GC-A- 5553157	05-07-72
FE-A-22340/82	03-01-75	HC-A- 2166774	18-02-76
		GC-A- 2452272	12-09-75
		GC-A- 1405925	19-07-71
		GC-A- 3628458	15-07-75
		HC-A- 7416687	14-05-75
EP-A-64228/82	17-04-91	HC-A- 9602095	28-09-91
		GC-A- 9105815	23-05-91

Form 957/16A (Matters closed) (January 1991)

## ANHAND

## ANNEX

## ANNEXE

von internationaler Bedeutung  
beruht auf der internationalen  
Forschungsergebnisse.

to the International Search Report to the International Patent Application No.

de raport de verificare la  
scara 1:1000 la 18 m. de la  
scara 1:1000

PCT/EP 92/020819 PAGE 16703

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Paläontologen der 12. Generalversammlung internationaler Wissenschaftler für angestrichelte Paläontologenkongresse aufgelistet. Diese Kongresse dienen nur zur Überwachung und umfassen keine Gattungen.

This Annex lists the patent family members relating to the actual economic value in the administrative claim national search report. The Office is not responsible for these citations which are given merely for the purpose

La première œuvre indique les  
opinions de la famille de Bravetti  
relative aux documents de Bravetti cités  
dans le rapport de recherche inter-  
national visée ci-dessus. Les remarques  
de Bravetti sont données à titre indicatif.

[illegible]

(72)発明者 セベリーニ、トニーノ  
イタリア国イー00034コッレフェットロ（ローマ）、ピア・デッレ・ソルベ31番

- 5 -